



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 717 023 A2

9

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.06.1996 Patentblatt 1996/25

(51) Int. Cl.⁶: C07C 29/149, C07C 31/20,
C07C 31/34, C07C 31/22,
C07C 31/36

(21) Anmeldenummer: 95118754.1

(22) Anmeldetag: 29.11.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IE IT LI PT

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(30) Priorität: 12.12.1994 DE 4444109

(72) Erfinder: Antons, Stefan, Dr.
D-51373 Leverkusen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Alkoholen durch catalytische Reduktion der optisch aktiven Carbonsäuren**

(57) Optisch aktive Alkohole werden hergestellt,
indem man optisch aktive Carbonsäuren in Gegenwart
von Ruthenium-Katalysatoren mit Wasserstoff reduziert.

EP 0 717 023 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Alkoholen durch Reduktion der entsprechenden optisch aktiven Carbonsäuren.

5 Es ist bekannt, daß man im Labormaßstab aus optisch reinen Carbonsäuren optisch reine Alkohole herstellen kann, wenn man eine Reduktion mit Lithium-Aluminium-Hydrid oder aktiviertem Natrium-Bor-Hydrid durchführt (siehe Monatshefte der Chemie 83, 541 (1952), Helv. Chim. Acta. 31, 1617 (1949), Chem. Pharm. Bull. 13, 995 (1965), JACS 78, 2582 (1956), JOC 58, 3568 (1993), Angew. Chem. Int. Ed. 28, 218 (1989), Tetrahedron Letters 33, 5517 (1992) und DE-OS 3 827 789). Für eine Anwendung im technischen Maßstab sind die benötigten Reduktionsmittel nicht geeignet, da sie nur mit besonders großem Aufwand gehandhabt werden können und sehr kostenintensiv sind.

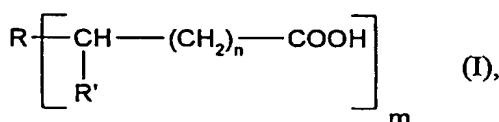
10 Es ist auch bekannt, daß man Carbonsäuren mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen reduzieren kann. Eine zusammenfassende Darstellung hierzu ist in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl. Bd. VI/1b, Seiten 103-107 (1984) enthalten. Über die Stereoselektivität dieser Reduktion beim Einsatz optisch aktiver Carbonsäuren ist nichts bekannt geworden. Soweit Ruthenium enthaltende Katalysatoren eingesetzt werden (loc. cit. S. 106) sind dabei relativ 15 hohe Temperaturen und sehr hohe Drücke erforderlich z.B. Temperaturen von 145 bis 190°C und Drücke von 700 bis 950 bar. Für die Herstellung optisch aktiver Alkohole sind solche Verfahren nicht geeignet, da bei den anzuwendenden drastischen Reaktionsbedingungen Racemisierungen und Abbaureaktionen stattfinden.

Es besteht deshalb immer noch ein Bedürfnis nach einem gut, einfach und kostengünstig durchzuführenden Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Alkoholen.

20 Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Alkoholen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man optisch aktive Carbonsäuren in Gegenwart von Ruthenium-Katalysatoren bei Temperaturen unter 160°C und Drucken unter 250 bar mit Wasserstoff reduziert.

In das erfindungsgemäße Verfahren kann man z.B. optisch aktive Carbonsäuren der Formel (I) einsetzen

25



35 in der

m für 1, 2 oder 3,

n für null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

40 R' für einen einbindigen, aus der Gruppe der geradkettigen und verzweigten C₁-C₁₂-Alkyl-, C₇-C₁₂-Aralkyl-, C₆-C₁₀-Aryl- und C₁-C₁₂-Alkoxyreste ausgewählten Rest oder für Hydroxy oder Halogen stehen und

im Falle m = 1

45 R für einen einbindigen, aus der Gruppe der geradkettigen und verzweigten C₁-C₁₂-Alkyl-, C₇-C₁₂-Aralkyl-, C₆-C₁₀-Aryl- und C₁-C₁₂-Alkoxyreste ausgewählten Rest oder für einen Halogen- oder Hydroxyrest steht, der von R' verschieden ist,

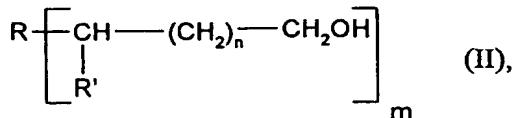
50 im Falle m = 2

R nicht vorhanden ist oder für einen zweibindigen, aus der Gruppe der geradkettigen und verzweigten C₁-C₁₂-Alkyl- und C₇-C₁₂-Aralkylreste ausgewählten Rest steht, und

55 im Falle m = 3

R für einen dreibindigen, aus der Gruppe der geradkettigen und verzweigten C₁-C₁₂-Alkyl- und C₇-C₁₂-Aralkylreste ausgewählten Rest steht und

optisch aktive Alkohole der Formel (II) erhalten



10

in der

m, n, R' und R die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

15 In den Formeln (I) und (II) stehen vorzugsweise

m für 1 oder 2,

n für null, 1 oder 2 und

20 R' für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Hydroxy, Fluor, Chlor oder Brom und ist

R von R' verschieden und steht für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Hydroxy, Fluor oder Chlor.

25 Weiterhin ist bevorzugt, daß einer der Reste R' und R für Hydroxy steht.

Wenn m für 2 oder 3 steht, also der Molekülteil -CH(R')-(CH₂)_n-COOH im Einsatzmaterial mehrfach vorhanden ist, so können diese Molekülteile hinsichtlich der Bedeutung von n und R' gleich oder verschieden sein.

Soweit R' und R Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- und/oder Alkoxyreste sind können diese gegebenenfalls substituiert sein, z.B. mit Halogen-, Hydroxy-, C₁-C₄-Alkoxy-, Thiol-, Amino- und/oder C₁-C₄-Alkylaminoresten. Vorzugsweise enthalten R' und/oder R weniger als vier derartige Substituenten. Es ist möglich, daß Reduktionen und/oder Spaltungsreaktionen auch an solchen Substituenten stattfinden.

Soweit R' und R Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Alkoxyreste sind können diese in der Alkylkette und/oder im Arylteil gegebenenfalls Heteroatome enthalten, z.B. Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome. Vorzugsweise sind weniger als 3 solcher Heteroatome vorhanden.

35 Soweit R' und R Aralkyl- oder Alylreste sind können diese auch partiell oder vollständig hydriert sein.

Besonders bevorzugt setzt man in das erfindungsgemäße Verfahren optisch aktive Milchsäure, optisch aktive Weinsäure, optisch aktive 2-Chlorpropionsäure oder optisch aktive Äpfelsäure ein und erhält optisch aktives 1,2-Propandiol, optisch aktives 1,2,3,4-Tetrahydroxybutan, optisch aktives 2-Chlorpropanol bzw. optisch aktives 1,2,4-Trihydroxybutan.

Als Ruthenium-Katalysatoren kommen elementares Ruthenium und Rutheniumverbindungen in Frage, die beide 40 als solche oder aufgebracht auf einem Trägermaterial zum Einsatz gelangen können. Beispiele für Katalysatoren sind fein verteiltes elementares Ruthenium, Rutheniumoxide, Rutheniumhydroxide und Rutheniumhalogenide. Als Trägermaterial kommen beispielsweise Kohlen, Aluminiumoxide, Siliciumdioxide, Silikate, Erdalkalcarbonate und Erdalkalsulfate in Frage. Trägerkatalysatoren können beispielsweise 1 bis 20 Gew.-% elementares Ruthenium oder die entsprechende Menge Rutheniumverbindungen enthalten.

45 Bezogen auf 1 Mol eingesetzte optisch aktive Carbonsäure kann man z.B. 0,1 bis 10 g elementares Ruthenium oder Rutheniumverbindungen oder 1 bis 50 g Ruthenium enthaltenden Trägerkatalysator einsetzen.

Die erfindungsgemäße Reduktion wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels für die optisch aktive Carbonsäure und den optisch aktiven Alkohol durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Wasser, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel und Gemische aus beiden in Frage. Als mit Wasser mischbare Lösungsmittel seien niedrige Alkohole und mit Wasser mischbare Ether genannt. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser und Gemische, die Wasser und niedrige Alkohole oder Tetrahydrofuran enthalten.

Geeignete Reaktionsbedingungen für das erfindungsgemäße Verfahren sind z.B. Temperaturen im Bereich 50 bis 150°C und Drücken im Bereich 5 bis 250 bar. Vorzugsweise arbeitet man bei 70 bis 130°C und 50 bis 220 bar.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann man beispielsweise zunächst abkühlen, den Katalysator abtrennen, z.B. durch Filtration, dann die vorhandenen, leicht flüchtigen Bestandteile gegebenenfalls unter schwach verminderterem Druck, abdestillieren und den Rückstand im Vakuum fraktionieren. Den abgetrennten Katalysator kann man wiederverwenden, ebenso das Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die überraschenden Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind, daß damit optisch aktive Alkohole auf einfache Weise, bei relativ niedrigen Temperaturen und Drucken, mit wenig Aufwand und in hoher Selektivität (Enantiomerenüberschuß ee meist über 90 %) zugänglich sind.

5 **Beispiele**

Beispiel 1

In einem 1,3 l Edelstahlautoklaven wurden 4 g Ru-Mohr und 89 g L-(+)-Milchsäure in 700 g Wasser vorgelegt. Nach 10 Spülens mit Stickstoff wurde die Apparatur verschlossen und 100 bar Wasserstoff aufgedrückt. Innerhalb von 2 Stunden wurde auf 80°C erhitzt und der Wasserstoffdruck auf 200 bar erhöht. Bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme wurde bei 80°C und 200 bar gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, der Katalysator abfiltriert und das Wasser abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wurde unter Stickstoff bei 16 mbar destilliert. Es wurden 64 g L-(+)-1,2-Propandiol (K_p 74°C; $[\alpha]_D^{20} + 16,2^\circ$; ee >97 %) erhalten.

15 **Beispiele 2 bis 7**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden andere Katalysatoren eingesetzt. Einzelheiten sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

20

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Katalysator		erhaltenes 1,2-Propandiol	
	Art	Menge (g)	Ausbeute (% der Theorie)	ee für L-Form (%)
25	2 10 Gew.-% Ru auf Kohle	20	74	>97
30	2 bei 150°C reduziertes RuO ₂	2	88	>97
35	4 5 Gew.-% Ru auf Al ₂ O ₃	20	68	>97
40	5 bei 150°C reduziertes RuO ₂	10	86	>97
45	6 5 Gew.-% Ru auf Kohle	10	35	97
50	7 5 Gew.-% Ru auf Kohle	20	64	>97

35

Beispiele 8 bis 10

40 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde bei höheren Temperaturen gearbeitet, was zu verbesserten Reaktionszeiten führte.

Beispiel 8

45 110°C, ee des erhaltenen L-1,2-Propandiols 93 %.

Beispiel 9

120°C, ee des erhaltenen L-1,2-Propandiols 80 %.

50 **Beispiel 10**

140°C, ee des erhaltenen L-1,2-Propandiols 71 %.

55 **Beispiele 11 bis 13**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde als Katalysator 5 g Ru-Pulver eingesetzt. Nach jeder Umsetzung wurde der Katalysator zurückgewonnen und erneut in die gleiche Umsetzung eingesetzt. Nach 5-maliger Rückführung

wurde der Katalysator nacheinander für Umsetzungen bei 100°C und 200 bar in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel eingesetzt.

Beispiel 11

5 700 g eines Gemisches aus 80 Gew.-% Tetrahydrofuran und 20 Gew.-% Wasser; ee des erhaltenen L-1,2-Propandiols 96 %.

Beispiel 12

10 700 g eines Gemisches aus 80 Gew.-% Methanol und 20 Gew.-% Wasser; ee des erhaltenen L-1,2-Propandiols 94 %.

Beispiel 13

15 700 g eines Gemisches aus 80 Gew.-% i-Propanol und 20 Gew.-% Wasser; ee des erhaltenen L-1,2-Propandiols 95 %.

Beispiel 14

20 In einem 1,3 l Edelstahl-Autoklaven wurden 150 g L-Weinsäure, 700 ml Wasser und 20 g Ru-Mohr eingesetzt und bei 200 bar Wasserstoff und 80°C bis zum Ende der Wasserstoffsauaufnahme gerührt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches, der Entfernung des Katalysators durch Filtration und nach der Entfernung des Wassers durch Destillation wurden 123 g eines klaren Öls erhalten, welches über Nacht bei 4°C auskristallisierte. Die erhaltene kristalline Masse
25 wurde 2 mal aus absolutem Ethanol umkristallisiert. Es wurden 86 g L-1,2,3,4-Butan-tetraol in Form eines reinweißen Feststoffs erhalten (Smp. 87-88°C; $[\alpha]_D^{20} + 11,6^\circ$; c = 2, EtOH).

Beispiel 15

30 In einem 1,3 l Edelstahl-Autoklaven wurden 135 g L-Äpfelsäure, 700 ml Wasser und 30 g Ru/Mohr eingesetzt und bei 200 bar Wasserstoff und 80°C bis zum Ende der Wasserstoffsauaufnahme gerührt. Nach Abkühlen, Abtrennung des Katalysators durch Filtration und Abtrennung des Wassers durch Destillation wurden 106 g eines klaren Öles erhalten und dieses wurde bei 1 mbar destilliert und ergab dabei 89 g 97%iges L-1,2,4-Butantriol (Kp 172°C; $[\alpha]_D^{20} - 26,6^\circ$; c = 1, MeOH).

Beispiel 16

35 In einem 3 l Edelstahlautoklaven wurden 20 g Ru-Mohr und 109 g S-(-)-2-Chlorpropionsäure in 700 ml Wasser vorgelegt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde die Apparatur verschlossen und 100 bar Wasserstoff aufgedrückt. Innerhalb von 2 Stunden wurde auf 140°C erhitzt und der Wasserstoffdruck auf 200 bar erhöht. Bis zum Ende der Wasserstoffsauaufnahme wurde bei 140°C und 200 bar gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt, der Katalysator abfiltriert und das Wasser abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wurde unter Stickstoff bei Normaldruck destilliert. Es wurden 72 g S-(+)-2-Chlorpropanol (Kp 160°C; $[\alpha]_D^{20} + 14,4^\circ$, in Substanz) erhalten mit einer ee = 82,3 %.

Vergleichsbeispiel

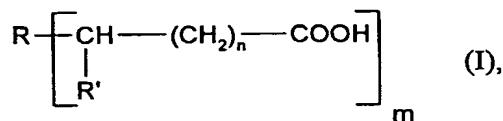
45 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde als Katalysator Kupfer-Chromit eingesetzt (ein für Reduktionen von Carbonsäuren zu Alkoholen üblicher Hydrierkatalysator). Bis 150°C fand keine Umsetzung statt, oberhalb 160°C traten neben 1,2-Propandiol weitere Reaktionsprodukte auf und das 1,2-Propandiol war weitgehend racemisiert.

50 In einem weiteren Ansatz wurde als Katalysator Raney-Nickel eingesetzt (ein üblicher Katalysator für die Reduktion von Carbonsäureestern zu Alkoholen) Während der Umsetzung löste sich das Nickel teilweise auf und aus dem Reaktionsgemisch konnte keine 1,2-Propandiol isoliert werden.

Patentansprüche

55 1. Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man optisch aktive Carbonsäuren in Gegenwart von Ruthenium-Katalysatoren bei Temperaturen unter 160°C und Drucken unter 250 bar mit Wasserstoff reduziert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man optisch aktive Carbonsäuren der Formel (I) einsetzt



10

in der

m für 1, 2 oder 3,

15

n für null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 und

20

R' für einen einbindigen, aus der Gruppe der geradkettigen und verzweigten C₁-C₁₂-Alkyl-, C₇-C₁₂-Aralkyl-, C₆-C₁₀-Aryl- und C₁-C₁₂-Alkoxyreste ausgewählten Rest oder für Hydroxy oder Halogen stehen und

25

im Falle m = 1

25

R für einen einbindigen, aus der Gruppe der geradkettigen und verzweigten C₁-C₁₂-Alkyl-, C₇-C₁₂-Aralkyl-, C₆-C₁₀-Aryl- und C₁-C₁₂-Alkoxyreste ausgewählten Rest oder für einen Halogen- oder Hydroxyrest steht, der von R' verschieden ist,

25

im Falle m = 2

30

R nicht vorhanden ist oder für einen zweibindigen, aus der Gruppe der geradkettigen und verzweigten C₁-C₁₂-Alkyl- und C₇-C₁₂-Aralkylreste ausgewählten Rest steht, und

30

im Falle m = 3

35

R für einen dreibindigen, aus der Gruppe der geradkettigen und verzweigten C₁-C₁₂-Alkyl- und C₇-C₁₂-Aralkylreste ausgewählten Rest steht und

optisch aktive Alkohole der Formel (II) erhält

40

45

in der

m, n, R' und R die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

50 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln (I) und (II)

m für 1 oder 2,

55

n für null, 1 oder 2 und

R' für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder einen Hydroxy, Fluor, Chlor oder Brom stehen und

R von R' verschieden ist und für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Hydroxyl, Fluor oder Chlor steht.

4. Verfahren nach Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß einer der Reste R' und R für Hydroxy steht.
5. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R' und R, soweit sie für Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- und/oder Alkoxyreste stehen mit Halogen-, Hydroxy-, C₁-C₄-Alkoxy-, Thiol-, Amino- und/oder C₁-C₄-Alkylaminoresten substituiert sind und/oder in der Alkylkette und/oder im Arylteil Heteroatome enthalten.
- 10 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als optisch aktive Carbonsäure, optisch aktive Milchsäure, optisch aktive Weinsäure, optisch aktive 2-Chlorpropionsäure oder optisch aktive Äpfelsäure einsetzt und optisch aktives 1,2-Propandiol, optisch aktives 1,2,3,4-Tetrahydroxybutan, optisch aktives 2-Chlorpropanol bzw. optisch aktives 1,2,4-Trihydroxybutan erhält.
- 15 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Rutheniumkatalysatoren elementares Ruthenium oder Ruthenium-Verbindungen als solche oder aufgebracht auf einem Trägermaterial einsetzt.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man bezogen auf 1 Mol optisch aktive Carbonsäure 0,1 bis 10 g elementares Ruthenium oder Ruthenium-Verbindungen oder 1 bis 50 g Ruthenium enthaltende Trägerkatalysatoren einsetzt.
- 20 9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Wasser, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln oder Gemischen aus beiden arbeitet.
- 25 10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen im Bereich 50 bis 150°C und bei Drucken im Bereich 5 bis 250 bar arbeitet.
- 30 11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch aufarbeitet, indem man zunächst abkühlt, den Katalysator abtrennt, die vorhandenen leicht flüchtigen Bestandteile durch Destillation, gegebenenfalls unter schwach verminderterem Druck abtrennt und den Rückstand im Vakuum fraktioniert.

35

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 717 023 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
24.07.1996 Patentblatt 1996/30

(51) Int. Cl.⁶: C07C 29/149, C07C 31/20,
C07C 31/34, C07C 31/22,
C07C 31/36

(43) Veröffentlichungstag A2:
19.06.1996 Patentblatt 1996/25

(21) Anmeldenummer: 95118754.1

(22) Anmeldetag: 29.11.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IE IT LI PT

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(30) Priorität: 12.12.1994 DE 4444109

(72) Erfinder: Antons, Stefan, Dr.
D-51373 Leverkusen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von optisch aktiven Alkoholen durch catalytische Reduktion der optisch aktiven Carbonsäuren**

(57) Optisch aktive Alkohole werden hergestellt, indem man optisch aktive Carbonsäuren in Gegenwart von Ruthenium-Katalysatoren mit Wasserstoff reduziert.

EP 0 717 023 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 8754

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)						
A	WO-A-93 19030 (AMYLUM NV) 30.September 1993 * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 9 * * Seite 3, Zeile 29 - Seite 4, Zeile 2 * * Seite 4, Zeile 16 - Zeile 20; Ansprüche 1,10; Beispiel 1 * ---	1-11	C07C29/149 C07C31/20 C07C31/34 C07C31/22 C07C31/36						
A	US-A-2 607 807 (T.A.FORD) * Ansprüche; Beispiele *	1-11							
A	US-A-2 607 805 (W. F. GRESHAM) * Ansprüche; Beispiele *	1-11							
A	US-A-4 273 947 (NOVOTNY MIROSLAV) 16.Juni 1981 * Beispiele *	1-11							

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)									
C07C									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Rechercheur</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>29.Mai 1996</td> <td>Seufert, G</td> </tr> </table>				Rechercheur	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	29.Mai 1996	Seufert, G
Rechercheur	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	29.Mai 1996	Seufert, G							
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>									